

Preliminary communication

Réactions des germyl- et silylphosphines avec les composés α -dicarbonylés: Cas du diacétyl

J. SATGÉ, C. COURET et J. ESCUDIÉ

Laboratoire de chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 31 - Toulouse (France)

(Reçu le 5 juin 1971)

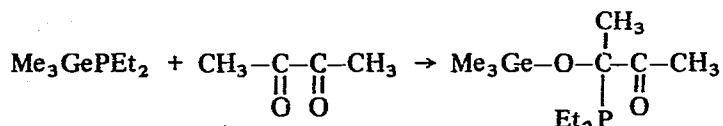
Les germyl- et silylphosphines R_3MPe_2 se condensent par addition dipolaire 1,2 sur le groupement carbonyle des aldéhydes pour conduire à des alcoxygermanes et silanes phosphorés $R_3M-O-CH(R)-PEt_2$ ($M = Ge^{1,2}$, $M = Si^3$).

La condensation de ces mêmes phosphines sur le groupement carbonyle des cétones est plus difficile et seules les cétones à carbonyle activé ou peu encombré réagissent^{1,4,5}.

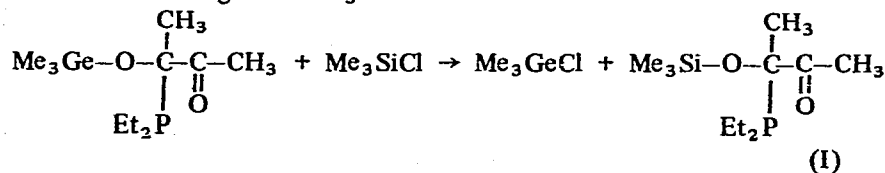
L'addition dipolaire 1,4 des germyl- et silylphosphines est généralement observée sur les systèmes conjugués des aldéhydes et cétones α -éthyléniques avec formation d'alcénoxygermanes¹ et -silanes³ phosphorés de type $R_3M-O-C=C-C-PEt_2$.

Après ces études, il nous a paru intéressant d'étudier le comportement de ces phosphines vis à vis de dérivés α -dicarbonylés tels que le diacétyl et le glyoxal. Nous reportons ici les premiers résultats observés avec le diacétyl.

La diéthyl(triméthylgermyl)phosphine donne une addition dipolaire 1,2 sur l'un des groupements carbonyles du diacétyl; cette addition est facilitée par le caractère nettement électrophile des carbones des carbonyles dans ce dérivé:

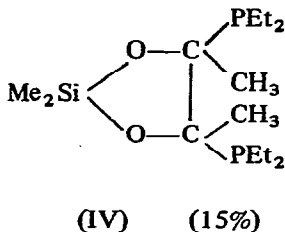
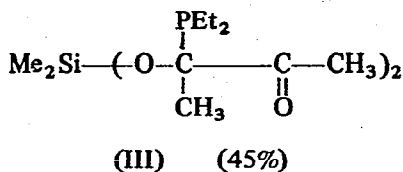
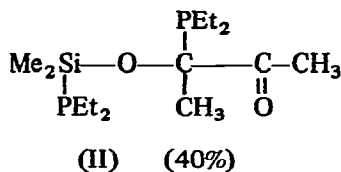


Ce dérivé d'insertion, peu stable, n'a pu être isolé par distillation, mais a été caractérisé par réaction d'échange avec Me_3SiCl :

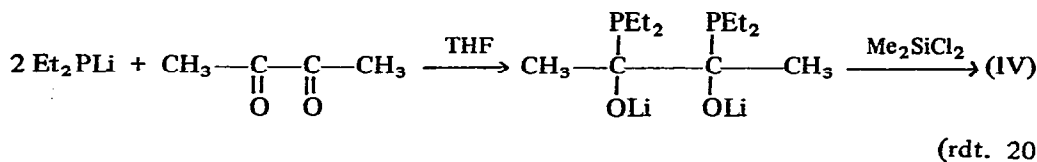


Ce dérivé silicié stable, peut être facilement atteint par addition de Me_3SiPEt_2 sur le diacétyl (rdt. 95%).

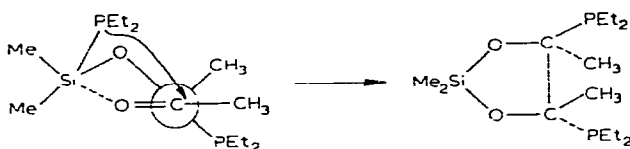
La réaction de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$ avec le diacétyl en excès (50%) conduit à 3 dérivés de condensation: les dérivés d'addition 1/1 et 1/2 acycliques et le dérivé d'addition 1/1 cyclique:



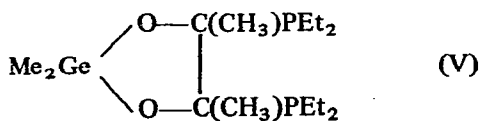
Ce sila-2,dioxolanne-1,3 (IV) à substituants phosphorés a pu être isolé par ailleurs après les réactions suivantes:



Il présente toujours la même structure (*trans-thréo*) ($\delta(\text{Me}_2) = 0.23 \cdot 10^{-6}$ s). Ceci peut s'expliquer dans les deux cas par l'induction asymétrique du premier carbone chiral, lors de l'addition concertée sur le deuxième groupement carbonyle:



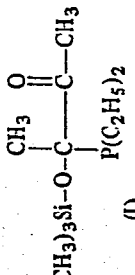
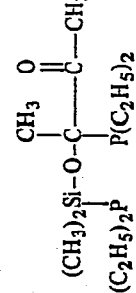
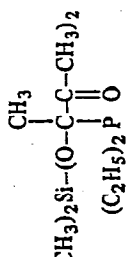
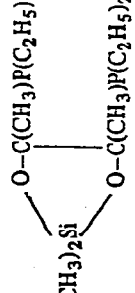
Le dérivé germanié cyclique correspondant:

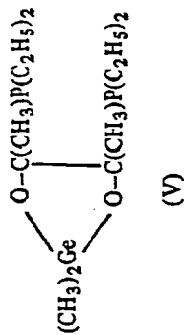


qui se forme en faible quantité dans la condensation directe de $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{PEt}_2)_2$ sur le diacétyl a pu être isolé à partir de Me_2GeCl_2 et du dérivé dilithié:

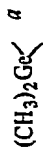
(pour la suite voir page C74)

TABLEAU I

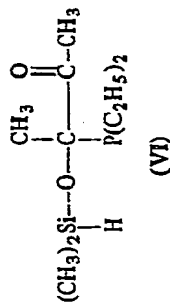
Composé		Données spectrales caractéristiques			
Eb. (°C/mm)		IR (cm ⁻¹)	¹ H RMN	δ x 10 ⁻⁶	J (Hz)
	56/0.15	ν(C=O) 1710	(CH ₃) ₃ Si- ^a CH ₃ -C-P CH ₃ -C-C(=O)	0.20 s 1.41 d 2.03 d	(P-CH ₃) 11 (P-CH ₃) 1.5
	117-119/0.3	ν(C=O) 1700	(CH ₃) ₂ Si- ^a CH ₃ -C-C(=O) P	0.25 d 2.10 d	(CH ₃) ₂ SIP 3.5 (CH ₃ -C(=O)-P) 1
	157/0.3	ν(C=O) 1700	(CH ₃) ₂ Si- ^a (CH ₃)-C-P CH ₃ -C-C(=O)	0.33 s 1.55 d 2.10 d	(P-CH ₃) 11.5 (P-CH ₃) 1
	117-119/0.3		(CH ₃) ₂ Si- ^a	0.23 s	



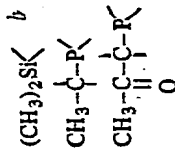
150/0.45



0.67 s



54/0.025

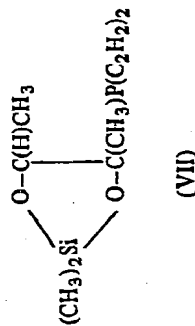


0.22 d

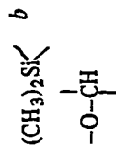
1.56 d

2.18 d

$(\text{CH}_3-\text{Si}-\text{H})$ 2.5
 (CH_3-P) 11.5
 (CH_3-P) 1.5



53/0.03

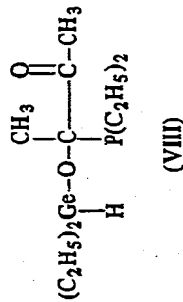


0.15 s et

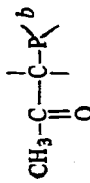
0.24 s

3.87 d (quart.)

(CH_3-CH) 6.5
 $(\text{CH}-\text{P})$ 8.5

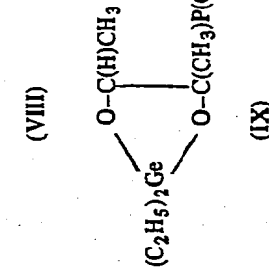


72/0.65



2.20 d

$(\text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{P})$ 1.5



non distillé

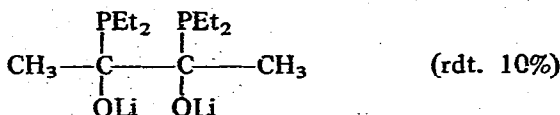
5.40 d (quint.)

$(-\text{CH}_2-\text{Ge}-\text{H})$ 3
 $(\text{H}-\text{Ge}-\text{P})$ 1

4.63 d (quart.)

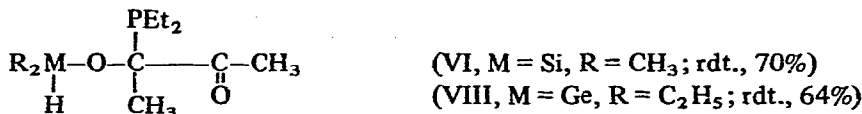
(CH_3-CH) 7
 $(\text{CH}-\text{P})$ 9.25

^a Solvant C₆H₆. ^b Solvant CD₃COCD₃.



Il présente la même structure stéréochimique que (IV). La réaction d'échange à partir de ce dérivé (V) et Me_2SiCl_2 conduit facilement à (IV).

La condensation des hydrométal phosphines $\text{R}_2 - \overset{\text{H}}{\text{M}} - \text{PEt}_2$ (M = Si, Ge)* sur le diacétyl conduit, sans catalyseur, à un dérivé de monoinsertion du type:



Ces dérivés, sous effet thermique (M = Si) ou en présence de H_2PtCl_6 (M = Ge) conduisent par addition intramoléculaire $\text{M}-\text{H}/\text{C}=\text{O}$ à des sila- ou germadioxolannes à substituant phosphoré du type:

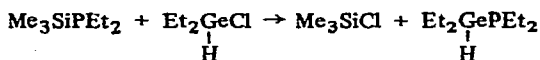


L'ensemble des résultats obtenus dans la condensation des métal phosphines sur les dérivés α -dicarbonylés sera décrit dans un prochain mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 633.
- 2 J. Satgé et C. Couret, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 267 (1968) 173.
- 3 C. Couret, J. Escudié et J. Satgé, résultats non publiés.
- 4 J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 270 (1970) 351.
- 5 E.W. Abel et I.H. Sabherwal, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1105.
- 6 G. Fritz, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 80; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 5 (1966) 53;
G. Fritz et G. Becker, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 1968; *Angew. Chem., Intern. Ed.*, 6 (1967) 1078.

* $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{H})\text{PEt}_2$ a été décrit par Fritz⁶; $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{H})\text{PEt}_2$ a été obtenu par réaction d'échange:



ce dérivé assez instable est utilisé *in situ*.

J. Organometal. Chem., 30 (1971) C70-C74